

含三氯乙醛磷肥危害农作物的研究

王 美 珠*

(浙江省吴兴县农科所)

麦苗期土培试验和室内化学分析等工作,以探明其受害症状、原因及危害的起始浓度等问题。

一、前 言

三氯乙醛是生产敌百虫、滴滴涕等农药的中间体。1953年Von wettestein曾证实水合三氯乙醛(即三氯乙醛的水合物)对植物细胞的分化及极性等有较大影响(1)。1969—1976年间,我国郑州、天津、北京、西安等地都报导过,由于引用含三氯乙醛的污水灌溉小麦、水稻而造成农作物受害事例。轻者减收。重者绝苗无收(1)。故我国农林部关于农田灌溉水质标准中规定:每升灌溉水中三氯乙醛量不得超过0.5毫克(2)。

农药厂制造三氯乙醛时,需要用工业硫酸去吸取三氯乙醛中的水分,同时产生大量的废硫酸。这种废硫酸通常含硫酸75—76%,含三氯乙醛8—12%(有的更多)。

近几年来有的县、公社或大队办的磷肥厂,就利用这种废硫酸来制造普通过磷酸钙肥料(群众称之为“土磷肥”)或利用这种废硫酸与造纸厂内废纸浆碱液来生产胡敏酸铵肥料。这些含三氯乙醛的肥料,在浙江某些地区施用过程中对农作物危害甚大。

本文就含三氯乙醛磷肥危害农作物的实例开展小

二、试验材料和方法

1. 试验材料 供本试验用的几种“土磷肥”均由各“土磷肥”厂供给,其含磷量、酸度、三氯乙醛含量见表1。供本试验用的土壤为青紫泥,系本单位农田采集。

2. 试验方法 (1) 化学测定,“土磷肥”中三氯乙醛采用吡啶碱目视比色法(3)。标本用无水乙醇浸提,最后以吡啶碱显色测定。(2) 生物试验:第一个是含三氯乙醛磷肥对小麦苗期生长的影响。处理共7个:对照;标准过磷酸钙5克(全土层混施);①号“土磷肥”10克(全层混施);①号“土磷肥”10克(施表层);③号“土磷肥”8.4克(全层混施);化学纯水合三氯乙醛45毫克表施(45毫克化学纯水合三氯乙醛溶解在900毫升水中从表层灌下,简称表施);化学纯水合三氯乙醛45毫克深施(45毫克化学纯水合三氯乙醛施在8公分土层以下,再从表层灌下900毫升蒸馏水)。每盆用土量为5斤,加水量为900毫升(已加过900毫升蒸馏水

表1 几种“土磷肥”中三氯乙醛含量

测定项目	pH 值	全 磷 含 量 ($P_2O_5\%$)	三 氯 乙 醛 含 量 (100克肥料中克数%)
标本号			
①号“土磷肥”	2.6	12.7	0.8—1.2
②号“土磷肥”	2.2	14.48	0
标准过磷酸钙	3.2	—	0

注:1.表中全磷量由生产单位分析。

2.100克肥料中三氯乙醛含量,其中包括三氯乙醛、水合三氯乙醛及小部分三氯乙酸的总含量。因三氯乙酸的毒害作用与三氯乙醛相似,故不另测定扣除。

3.水合三氯乙醛换算成三氯乙醛的系数为0.891。

*:作者现在浙江农业大学工作。

(1) 中国科学院农田灌溉研究所,三氯乙醛对小麦危害的试验结果,1976。

(2) 农林部农田水质标准起草小组,农田灌溉水质试行标准(征求意见稿),1976。

(3) 北京市化学工业研究所,污水中三氯乙醛分析方法试验报告,1977。

或溶液的不加),生长过程中水分保持在全土重的15%左右,试验重复3次,每盆播种6穴小麦,每穴播不催芽的麦种6粒。第二个试验是三氯乙醛加入土壤后引起麦苗危害的起始含量。处理项目有11个:对照(加蒸馏水200毫升)及加不同用量的纯水合三氯乙醛,其含量有0.33毫克/1000克干土;1.0毫克/1000克干土;1.67毫克/1000克干土;3.33毫克/1000克干土;6.66毫克/1000克干土;10.0毫克/1000克干土;13.2毫克/1000克干土;16.7毫克/1000克干土;20.0毫克/1000克干土;33.3毫克/1000克干土。试验每盆用土量600克,加蒸馏水或不同浓度溶液200毫升,生长过程中经常保持水分为全土重15%左右。试验重复3次。每盆播5穴,每穴播不催芽麦种5粒。

三、试验结果和讨论

1. 含三氯乙醛磷肥对小麦苗期生长危害情况

(1) 含三氯乙醛磷肥对小麦苗期毒害主要症状,由试验结果表明(照片1,表2),含三氯乙醛磷肥与化学纯水合三氯乙醛对小麦幼苗生长有同样危害,不论表施或混施危害均严重。小麦受害的主要症状,毒害严重者幼芽生长甚慢,真叶抽不出,并在叶鞘与叶芽之间形成了白色空尖,真叶在叶鞘内呈不正常的弯曲状生长(照片2a、2b)。受害根系呈褐色、细长、无根毛,根长与幼芽高之比在5倍以上,经三周左右幼芽就枯萎死亡。受三氯乙醛毒害轻度者(照片2c),真叶抽出慢(但能抽出些),麦苗生长矮小,植株发硬,叶片增厚,呈深绿色并卷缩弯曲状态,根系细长褐色无根毛,很不发达。

(2) 根系触及到三氯乙醛麦苗就受害,水合三氯乙醛施用在8厘米以下的底层(照片3右盆)麦子出

苗后半个月内,麦苗生长与对照相似,生长正常,当但苗高9.3厘米以后,叶尖开始枯黄,茎基部发红,叶片渐渐变深绿色,叶片边缘有内卷现象。到离播种期一个月左右就有三分之一的叶片枯黄,并逐渐加剧,最后全部死亡。这说明麦苗初出时多数根系短,没有或很少触及到底层的水合三氯乙醛,所以生长是正常的,一旦根系伸长吸收到底层一定量的水合三氯乙醛时,麦苗就开始出现病象。表施处理的麦子(表2)出芽之后就受到三氯乙醛危害,真叶始终未出,最后幼苗枯萎而死亡。因此说明水合三氯乙醛危害小麦是不论施肥方法如何,浅施、混施受害均严重,深施同样也受害。



照片1 含水合三氯乙醛磷肥对小麦苗期生长的危害

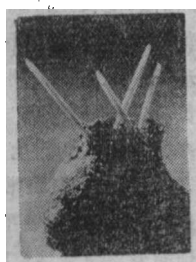
注:1.左上角幼芽照片代表左下角二盆受害后幼芽枯萎逐渐死亡现象。2.左1为水合三氯乙醛表施,左2为长兴土磷肥(①号“土磷肥”),左3为对照,左4为标准过磷酸钙,左5为富阳土磷肥(⑤“土磷肥”)。

表2

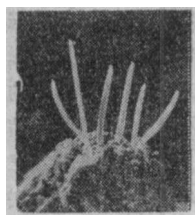
含三氯乙醛磷肥对小麦幼苗生长的影响

观察项目 处 理	每盆真叶 抽 出 率	每 盆 未 出 真叶幼芽率	每盆平均 株 高	幼 芽 死 亡 率	空 尖	出苗5周以后每盆平均数	
	(%)	(%)	(厘米)	(%)		株 高 (厘米)	根 长 (厘米)
对 照	89	2	12.9	0	无	18.5	25.1
标准过磷酸钙(混施)	80	0	12.2	0	无	—	—
①号“土磷肥”(表施)	0	82.3	0	100	有	—	—
①号“土磷肥”(混施)	0	87.3	0	100	有	2.4*	11.1
⑤号“土磷肥”(混施)	88	2	9.5	0	无	—	—
水合三氯乙醛(表施)	0	86	0	100	有	2.1*	12.2
水合三氯乙醛(深施)	89	2	9.3	0	无	9.2	10.2

注:百分率均以每盆36粒种子为基础,*为幼芽长度。



2a



2b



2c

照片2 受三氯乙醛毒害后的小麦幼芽和麦苗

注：1. 2a为用化学纯水合三氯乙醛处理后的小麦幼芽空尖。2. 2b为用含三氯乙醛磷肥处理后的小麦幼芽空尖；3. 2c为受三氯乙醛毒害后抽出的真叶，左边标本系受1.65毫克/1000克干土水合三氯乙醛处理后的麦苗；右边标本系受1.0毫克/1000克干土水合三氯乙醛处理后的麦苗。

2. 水合三氯乙醛加入土壤中对小麦幼苗危害的起始含量

据试验结果(照片4, 表3), 水合三氯乙醛对麦苗

危害按其程度可分三种情况。

(1) 在1公斤的干土壤中加入水合三氯乙醛0.33毫克时, 对小麦发芽、真叶抽出、幼苗生长、叶色的影响都不大(照片4, 上左第二盆) 其株高与根长比例也相称(表3)。

(2) 在1公斤干的土壤中加入水合三氯乙醛1.0毫克时, 三氯乙醛对小麦幼芽, 幼苗生长就有明显的影响, 而浓度越高影响越严重, 照片4中3ppm、5ppm甚至10ppm, 其危害症状与前述受害症状相似, 真叶抽出率随着三氯乙醛含量的增加而大大降低, 空尖逐渐



照片3 水合三氯乙醛对麦苗的影响

注：左为水合三氯乙醛表施, 右为水合三氯乙醛深施, 中为对照(不施任何肥料)。



照片4 水合三氯乙醛对麦苗的危害

注：上左1为对照, 上左2加1ppm, 上左3加3ppm, 上左4加5ppm; 下左1加10ppm, 下左2加20ppm, 下左3加40ppm, 下左4加100ppm。

增多。叶片色深绿, 卷缩症状明显, 植株发硬, 生长甚慢, 根系很不发达。

(3) 在1公斤干的土壤中加入水合三氯乙醛量3.3毫克时, 三氯乙醛对小麦危害相当严重, 基本上呈无苗状态。照片4是土壤中加入不同用量的水合三氯乙醛对小麦幼苗生长的影响, 从不同受害结果, 我们初步认为水合三氯乙醛加入土壤中对麦苗危害的起始含量在1公斤的干土壤中含0.33—1.0毫克之间, 含量愈高危害愈严重。

3. 含三氯乙醛磷肥对农作物危害的原因及机制分析

由上述整个试验结果看出, 这种对农作物有危害的“土磷肥”是因为其中含有对植物有毒害的三氯乙醛存在, 所以严重的就危

表 3

土壤中加入不同量的水合三氯乙醛对小麦幼苗生长的影响

试 验 处 理 (毫克/1公斤土)	真 叶 抽 率 (%)	未 出 真 叶 幼 芽 率 (%)	未 出 真 叶 幼 芽 死 亡 率 (%)	株 高 (厘 米)	叶 色	空 尖	出 苗 5 周 后	
							根 长 (厘米)	株 高 (厘米)
对 照 (0)	100	0		9.7	绿	无	21.1	20.8
0.33 (1 ppm)	90	2		9.7	绿	无	18.7	20.1
1.00 (3 ppm)	84	2		5.1	深绿	有少量	16.9	8.6
1.67 (5 ppm)	70	24	12	3.8	深绿	有	20.7	6.5
3.33 (10 ppm)	4	86	48	芽 1.7		多	17.1	2.7
6.66 (20 ppm)	0	90	66	0		多	13.5	2.2芽
13.2 (40 ppm)	0	90	56	0		多		
33.3 (100 ppm)	0	88	53	0		多		

注：1. 表内的百分率均以每盆30粒种子为基础。2. 表内数字在出苗三周时记载。

害农作物的生存，成为颗粒无收景象。那么三氯乙醛又是怎样危害农作物的呢？其危害机制怎样呢？这必须从植物生长所具备的外界条件影响来看，因为植物的正常生长需要有正常的细胞分裂才分化，而细胞的分化是由其极性所决定的，Von Wettstein 在1953年曾证实[1]水合三氯乙醛等物质是能破坏细胞极性的，即破坏细胞的正常分裂，使细胞不再分化或进行无分化的分裂，造成植物体内产生瘤态的肿瘤组织，最后使整个植物内部生理扰乱而发生瘤态或死亡。据我们的试验结果，受三氯乙醛毒害的麦苗，有的仅出芽而不出叶不久就死亡；有的真叶生长甚慢；有的叶片生长异态、根系呈细长、无根毛状态。这些都由于细胞的极性受到破坏而引起的。所以说三氯乙醛是植物细胞分裂的紊乱剂，即有毒剂。含三氯乙醛的磷肥危害农作物的实质也就在此。

4. 简易快速鉴定“土磷肥”中三氯乙醛的方法——吡啶碱目视比色法(1, 2)。

(1) 方法原理 三氯乙醛(或水化氯醛)在NaOH溶液中，分解生成三氯甲烷(氯仿)。而氯仿、氯醛等物质在吡啶及苛性碱溶液中，加热片刻即会产生红色。含量越高，颜色越深，利用这个特点来测定含量低的三氯乙醛。

(2) 测定方法 称“土磷肥”1—5克(视其三氯乙醛含量高低而定)，加无水乙醇(C.P.)20毫升。研磨，浸提三氯乙醛。吸取浸提溶液0.2毫升，放入已备好的干试管内，再向试管中加入5毫升吡啶及5毫升20% NaOH溶液。剧烈摇动，在酒精灯上或水浴锅上边加热边摇动，至沸一分钟，直至红色不再加深为止。显色之后要求敏捷地与标准色阶比色(目测法)，测定“土磷肥”中三氯乙醛含量范围。

不同含量水合三氯乙醛标准色阶的配制：分别准确地称取C.P.级水合三氯乙醛0.1、2、4、6、8、10毫克，各自放入预先已准确地备有20毫升乙醇(无水)的试瓶内，待各试瓶内水合三氯乙醛完全溶解之后，摇匀，再从各种标准液中吸取0.2毫升，放入已备的干试管内，再加入5毫升吡啶和5毫升20% NaOH，混合剧烈摇动后，在酒精灯或水浴锅上边加热边加热至沸一分钟，直至红色不再加深为止。由于水合三氯乙醛浓度不同就显示出不同程度红色的标准色阶。在测定时，样品与标准液需同时进行，在加完各种溶液之后，都经剧烈摇动之后同时加热至沸，显示比色。比色速度要求敏捷，否则会影响结果。

四、小 结

1. 含三氯乙醛磷肥和三氯乙醛化学药品对小麦幼苗生长有相同的危害，不论表施、混施、深施危害均严重。重者绝苗无收，影响农业生产。三氯乙醛对农作物危害主要经由根部吸收从而破坏植物细胞极性和分化所引起。

2. 在盆栽中将三氯乙醛加入土壤内，当1公斤干土含水合三氯乙醛0.33毫克时，未产生毒害，当加入1.0毫克时已有明显毒害。含量越高危害越严重。

3. 含三氯乙醛磷肥对农作物危害的原因是废硫酸中含有8—12%的三氯乙醛，因此用含三氯乙醛的废硫酸来制造土过磷酸钙是不适宜的。应该建议由农药厂回收废硫酸中的三氯乙醛或改革脱水工艺。

参 考 文 献

[1] 板村微著，(廉源译，1963)，植物生理学下册，165—167页，1959，科学出版社。

(1) 北京市化学工业研究所，污水中三氯乙醛分析方法试验报告，1977。

(2) 杭州市化工研究所，普钙中三氯乙醛检测及定量方法，1977。